

# Die Mikroanalytik der Titanlegierungen

DLR e.V.  
Institut für Werkstoff- Forschung

B.Sc. Alexander Francke



## Gliederung

1. Metallographie
2. Wahl der Untersuchungsmethode
3. Probenentnahme
4. Einbettung
5. Präparationsverfahren
  - 5.1 Mechanische Präparation
  - 5.2 Elektrolytische Präparation
  - 5.3 Physikalische Präparation
  - 5.4 Chemische Ätzen
    - 5.4.1 Titanätzmittel
6. Präparationsartefakte
7. Präparationsbeispiele (lichtmikroskopische Gefügebilder)
8. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen
9. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen



**DGM**



## 1. Metallographie

- Teilgebiet der Metallkunde
- die Lehre vom Gefügeaufbau der Metalle und Legierungen
- beinhaltet die Präparationsverfahren zur Untersuchung der Metalle
- umfasst die (optische) Untersuchung von Metallproben
- bedient sich hierzu mikroskopischer Verfahren

**Ziel ist die qualitative und quantitative Beschreibung von Gefügen**



DGM



## 2. Wahl der Untersuchungsmethode



### Lichtmikroskopie

- Gefügeabbildung  
Hell- & Dunkelfeld, DIC, Polarisations
- Gefügeanalyse: Größe, Form, Verteilung der Phasen
- Grenzflächencharakterisierung
- Auflösung: 0,5-1  $\mu\text{m}$



### Elektronenmikroskopie

#### REM

- Abbildung und chemische Analyse
- Auflösung:  
Feldemission: 0,8-2 nm  
Therm. Emission: 2-5 nm  
Chem. Analyse: 0,5-1,5  $\mu\text{m}$



#### TEM

- chemische Analyse
- Probendurchstrahlung
- Auflösung:  
Optisch: 0,4-0,2 nm  
Analytisch 0,8-0,4 nm



DGM



### 3. Probenentnahme

#### Die Probenentnahme sollte

- möglichst materialschonend erfolgen
- keine Materialveränderungen bewirken



#### Das Trennen erfolgt

- mit Bakelit gebundene Korund- oder Diamanttrennscheibe
- unter Verwendung von flüssigem Kühlmedium (Wasser und Kühlschmiermittel mit Korrosionsschutz)

(Kühlung der Schnittfläche zur Vermeidung hitzebedingter Gefügeveränderungen)



DGM



### 4. Einbettung

#### Lichtmikroskop

- elektrisch nichtleitend
- kalt oder warm

Methacrylat	Pulver+Flüssigkeit
Acrylat	Pulver+Flüssigkeit
Epoxid	Harz+Härter
Duroplast	Granulat

*Sind auch mit Füllstoff zur Härtesteigerung im Handel*

#### REM-Untersuchung

- elektrisch leitend
- kalt

z.B. kaltpolymerisierender Epoxidharz  
Mit Füllstoff (Kupfer oder Graphit)

- elektrisch leitend
- warm

z.B. Duroplast mit Füllstoff  
(Kupfer oder Graphit)



DGM



## 5. Präparationsverfahren

- Klassische Verfahren
  - Mechanisches Präparieren
    - Schleifen
    - Polieren
    - Läppen
  - Nasschemische Präparation
    - Chemische (Abtrags-)Ätzung
    - Kontrastierung
    - Farbgebung
- Moderne Verfahren
  - Physikalische Präparation
    - Ionenätzen/Ionenpolieren
  - Elektrolytisches Präparation
    - Dünnen von Proben (TEM)
    - Elektropolitur
    - elektrolytisches Ätzen



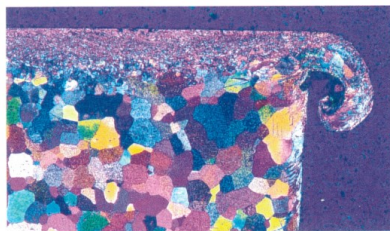
DGM



### 5.1 Mechanische Präparation

#### Warum Schleifen und polieren?

- Entfernen von Verformungen durch mechanische Einflüsse
- Abtrag von Reaktionsschichten, z.B. Oxidschichten



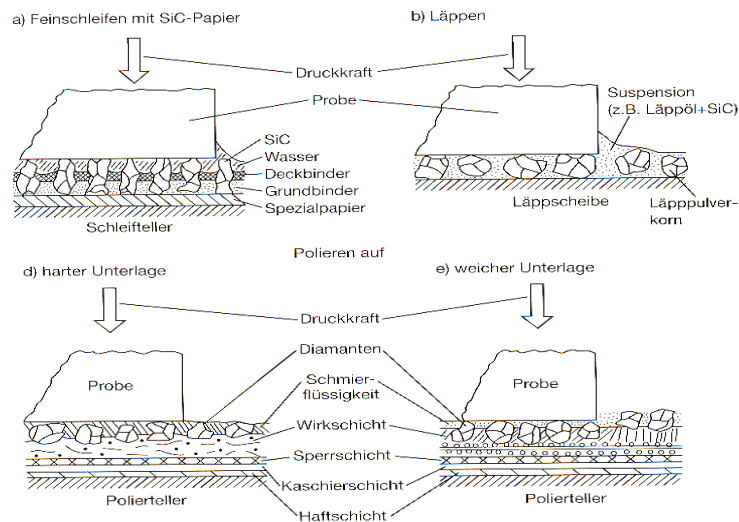
Wahre Gefüge



DGM



## 5.1 Mechanische Präparation



DGM

## 5.1 Mechanische Präparation

### Schleifen

- Manuelles Schleifen
- Halb- oder vollautomatisches Schleifen
- Stufenweise mit Schleifpapier
  - Als Faustregel gilt:
  - Körnung der Schleifpapiere sollte von einem Schlefschritt zum nächsten jeweils halbiert werden
  - z.B. P120; P320; P500; P800; P1200; P2500; P4000
- Diamantschleiffolien
  - alternativ können Diamantschleiffolien (z.B.: 20µm) verwendet werden
- Läppen mit beliebige Partikelgröße, abgestimmt auf Probenmaterial SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Diamant



DGM

## 5.1 Mechanische Präparation

### Polieren

- Vorpolieren
  - Kunststoffgebundene Diamantschleifscheiben ( $8\mu\text{m}$ )
  - z.B. hartes Tuch (Seide) mit Diamantsuspension (alkoholisch)
- Endpolitur
  - auf weichen bis mittelhartem Tuch (Natur oder Synthetikfaser)  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub>-Partikel  
mit basischem Oxid-Poliermittel ggf. Zwischenätzen
  - Vibrationspolieren



DGM



## 5.2 Elektrolytisches Polieren

**Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si**

**(~A3)**

390 ml Methanol

350 ml Ethylenglykol

35 ml Perchlorsäure (60%-ig)

25 ml dest. Wasser

**-20° C, 4 sec, 70V**

**Ti-6Al-4V**

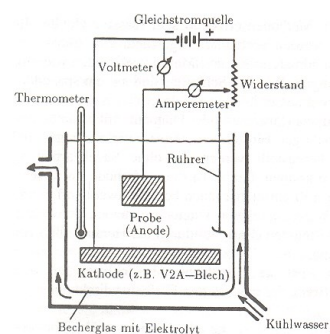
**(A2)**

700 ml Ethanol

100 ml Butylglykol

78 ml Perchlorsäure (60%-ig)

**-20° C, 5 sec, 70V**

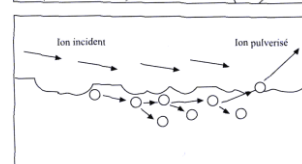
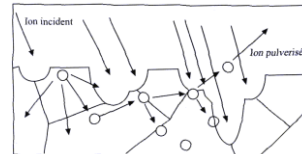
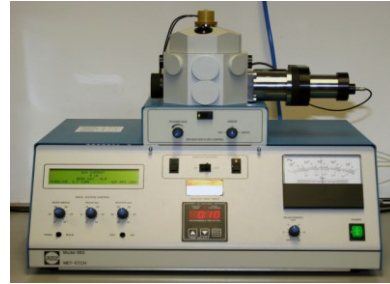
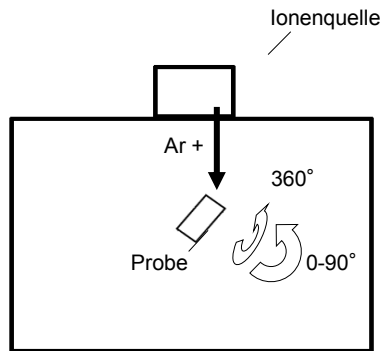


DGM



## 5.3 Physikalische Präparation

### Ionenätzen



Quelle: Guide de Préparation des échantillons pour la Microscopie électronique en transmission



DGM

## 5.4 Chemisches Ätzen

### Korngrenzenätzung

Sichtbarmachung der Korngrenzen



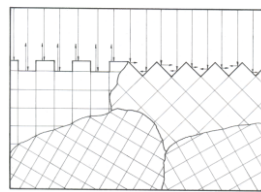
Schematische Darstellung der Lichtstrahlenreflexion an einem auf Korngrenzen geätztem Schliff



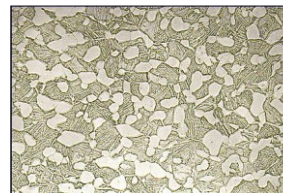
Ein mit HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O auf Korngrenzen geätzter Schliff

### Kornflächenätzung

Sichtbarmachung der Kornflächen



Schematische Darstellung der Lichtstrahlenreflexion an einem auf Kornflächen geätztem Schliff



Ein mit HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub> auf Kornflächen geätzter Schliff



DGM

## 5.4 Chemisches Ätzen

### Grundätzmittel für Titan und Titanlegierungen

- $\text{H}_2\text{O}$  Wasser
- **HF** Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure)
  - sehr giftig (Hautresorption möglich)
  - löst Glas auf: Nicht in Glasgefäßen aufbewahren !!
  - geeignet sind spezielle Kunststoffbehälter, z.B. aus Teflon (PTFE)  
Erste Hilfe mit Calciumgluconat (-Gel, -Creme)
- $\text{H}_2\text{O}_2$  Wasserstoffperoxyd



DGM



### 5.4.1 Titanätzmittel (nach Günther Petzow)

#### Ti 1

Ti-Basis  
Ti 64  
Ti 624  
Ti 685  
Ti 834

960ml  $\text{H}_2\text{O}$   
25ml  $\text{HNO}_3$  65 %  
15ml HF 40 %

Tauchätzen  
Temperatur: RT  
Zeit: sec bis min

#### Ti 2

Ti-Basis  
 $\text{TiCu}_2$   
Makroätzmittel  
für Ti 64

750ml  $\text{H}_2\text{O}$   
125ml HF 40 %  
125ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
(95 bis 97 %)  
Tauchätzen  
Temperatur: RT  
Zeit: sec bis min

#### Kroll

Ti-Basis  
Nachweis für  
Sauerstoffdiffusion

940ml  $\text{H}_2\text{O}$   
40ml  $\text{HNO}_3$  65 %  
20ml HF 40 %

Tauchätzen  
Temperatur: RT  
Zeit: sec bis min

#### Milchsäure-Ätzung

Ti-Basis  
Gefüge beta-forged  
Ti 6246

65ml  $\text{H}_2\text{O}$   
15ml  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$   
15ml  $\text{HNO}_3$  65 %  
5ml HF 40 %  
Tauchätzen  
Temperatur: RT  
Zeit: 5-20 sec.

nur frisch angesetzt  
verwenden!



DGM





## 5.4.1 Titanätzmittel (weitere Alternativen)

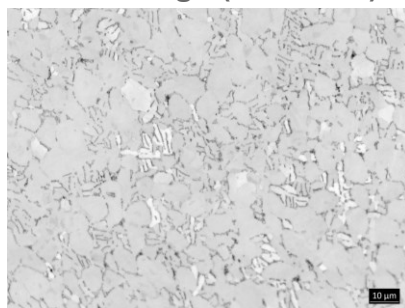
KOH-Färbätzung	Färbätzung nach Weck	Kroll nach MTU Aero Engines	Kroll nach Otto Fuchs KG
<b>Ti-Basis</b>  z.B. Darstellung von EB-Schweißungen Gleitbanddarstellung (Verformungsnachweis)  40ml H <sub>2</sub> O 20g KOH 10ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <u>frisch ansetzen!</u>  Tauchätzen Ansatztemperatur: ca. 60° C Zeit: 1 bis 5 min	100ml H <sub>2</sub> O 50ml Ethanol 96 % 2g NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>  Siehe Petzow / Metallografisches Ätzen Ätzmittel-Nr. Ti m 14	<b>Ti-Basis</b>  85ml H <sub>2</sub> O 6ml HNO <sub>3</sub> 65 % 2ml HF 40 %  Tauchätzen Temperatur: RT Zeit: sec bis min  Auf 93ml Stammlösung 30ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>Ti-Basis</b> Nachweis für Zirkon-Silizide in Ti 685  80ml H <sub>2</sub> O 10ml HNO <sub>3</sub> 65 % 10ml HF 40 %  Tauchätzen Temperatur: RT Zeit: min



DGM



## 5.4.1 alternatives Titanätzmittel ohne HF Natronlauge (Ti-6Al-4V)



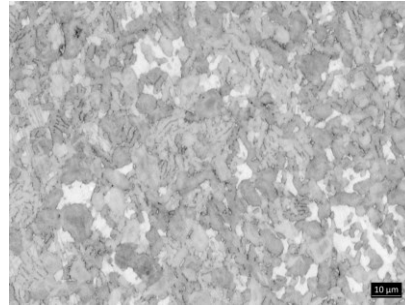
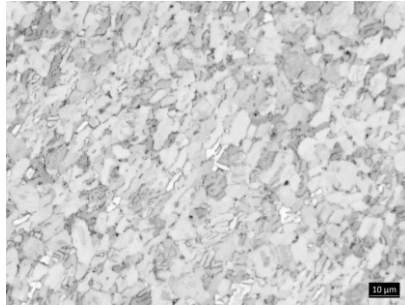
- 30 ml NaOH-Lsg. (30%ig)
- 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%ig)
- 55 ml deionisiertes Wasser

3%-ige wässrige HF (=1,86 mol/l)

Stoffmengenkonz. NaOH im Endvolumen = 2,98 mol/l  
 Stoffmengenkonz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Endvolumen = 1,48 mol/l



#### 5.4.1 alternatives Titanätzmittel ohne HF Kalilauge (Ti-6Al-4V)



- 30 ml KOH-Lsg. (40%ig)
- 15 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%ig)
- 55 ml deionisiertes Wasser

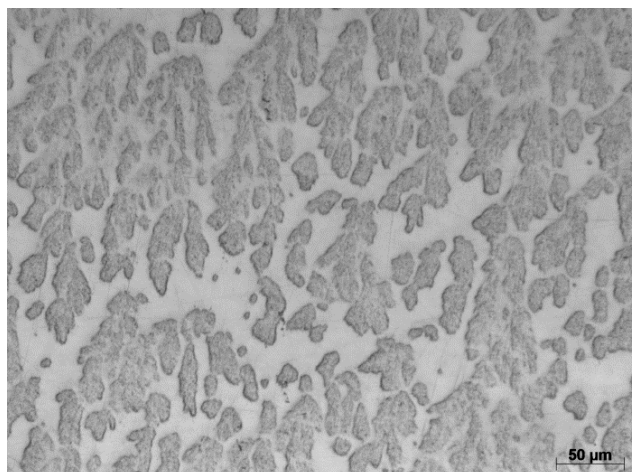
3%-ige wässrige HF (=1,86 mol/l)

Stoffmengenkonz. KOH im Endvolumen = 2,979 mol/l  
Stoffmengenkonz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Endvolumen = 1,485 mol/l



#### 6. Präparationsartefakte

Reintitan



Reste der Verformungsschicht nach fehlerhaftem Polieren



DGM

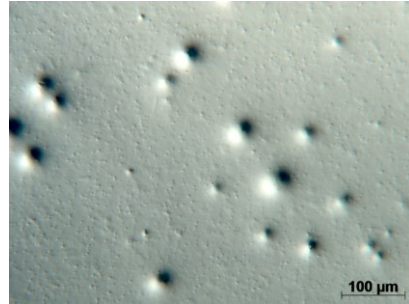


## 6. Präparationsartefakte

Reintitan



Aufwerfungen (Hellfeld)



Aufwerfungen (DIC)



DGM

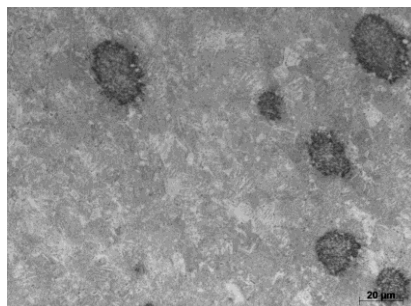


## 6. Präparationsartefakte

Reintitan



Aufwerfungen (Hellfeld)



Aufwerfungen (geätzt)



DGM



## 6. Präparationsartefakte

### Reintitan



Feine Kratzer (polarisiert)



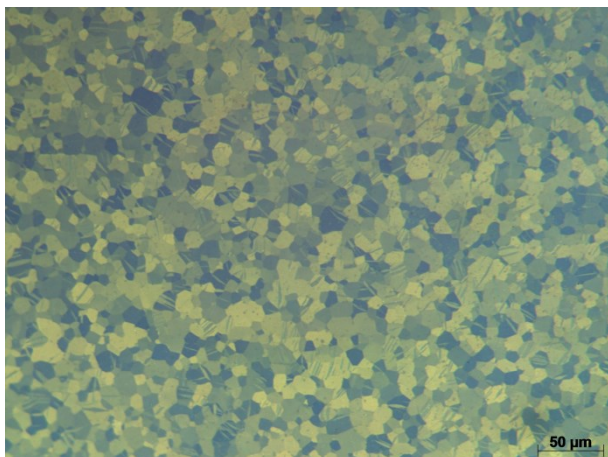
Optimales Präparationsergebnis  
durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in das  
Oxidpoliermittel (polarisiert)



DGM



## 7. Reintitan Präparationsrezept



### Schleifen:

SiC-Papier P120/320 P500 /  
P800 / P1200 /  
P2500

### Vorpolieren:

Hartes Seidentuch mit 3µm  
Diamantspray

### Fertigpolieren:

Weiches Tuch (Synthetikfaser)  
mit OPS

Und Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$

### Zwischenätzen/Ätzen

3%-ige wässrige HF-Lösung



DGM





## 7. Ti-6Al-4V 1050° C/30min/Ofen



### Schleifen:

SiC-Papier P320 / P500 / P800 / P1200 / P2500

### Vorpolieren:

Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

### Fertigpolieren:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

**oder**

### Schleifen:

Ultraprep Diamantschleifolie 20 µm

### Vorpolieren:

Apex Diamantschleifolie blau 8µm

Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

### Endpolitur:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

### Zwischenätzen/Ätzen

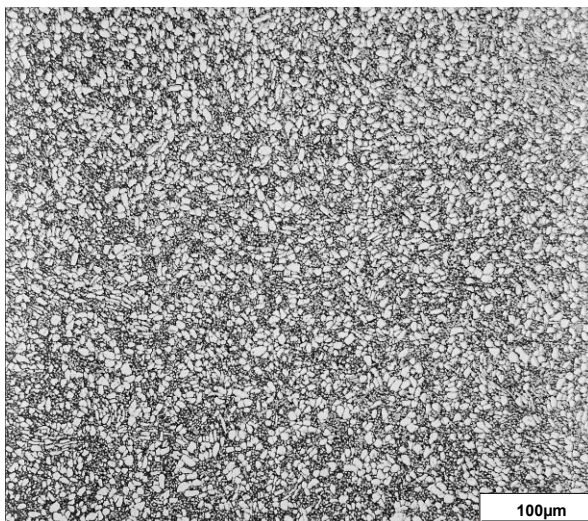
3%-ige wässrige HF-Lösung



DGM



## 7. Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si (Duplex- Gefüge)



### Schleifen:

SiC-Papier P320 / P500 / P800 / P1200 / P2500

### Vorpolieren:

Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

### Fertigpolieren:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

**oder**

### Schleifen:

Ultraprep Diamantschleifolie 20µm

### Vorpolieren:

Apex blau Diamantschleifolie blau 8µm

Hartes Seidentuch mit 3 µm Diamantspay

### Endpolitur:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

### Zwischenätzen/Ätzen

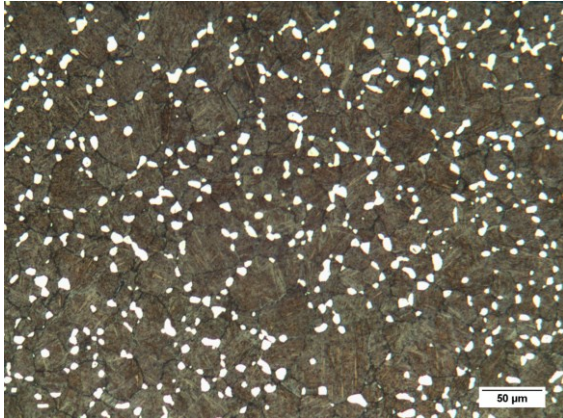
3%-ige wässrige HF-Lösung



DGM



## 7. TIMETAL 834 (Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,3Si)



### Schleifen:

SiC-Papier P120/320 P500 / 800 /  
P1200 / P2500/4000

### Vorpolieren:

Hartes Seidentuch mit 3µm  
Diamantspay

### Fertigpolieren:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final  
**oder**

### Schleifen:

Ultraprep Diamantschleifolie 20µm

### Vorpolieren:

Apex blau Diamantschleifolie blau 8µm  
Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

### Endpolitur:

Weiches Tuch (Synthetikfaser) mit Final

### Zwischenätzen/Ätzen

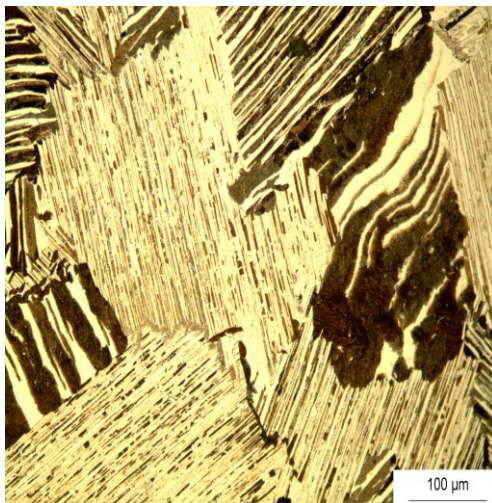
3%-ige wässrige HF-Lösung



DGM



## 7. Titanaluminid (Ti-45Al-5Nb-0,2B-0,2C) lamellares Gefüge



### Schleifen:

Ultraprep Diamantschleifolie 20µm

### Vorpolieren:

Apex blau Diamantschleifolie blau 8µm  
Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay

### Endpolitur:

auf weichem Tuch (Synthetikfaser) mit  
Oxidpoliermittel (Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### Ätzmittel:

HF -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -H<sub>2</sub>O, gegebenenfalls HNO<sub>3</sub>  
zufügen

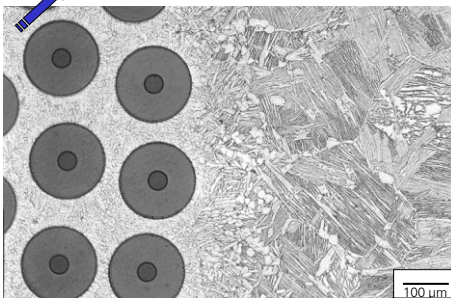


DGM



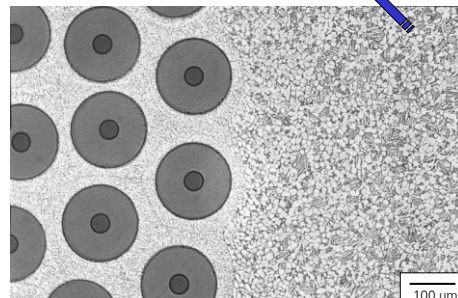
## 7. Titanmatrix-Verbundwerkstoff: SiC- Fasern in Ti-6Al-4V

Faserumgebung: Sputtermaterial



lamellar  
(Korbgeflecht, 'basket weave')

unverstärktes Hülsenmaterial



globular bimodal  
(Rekristallisationsgefüge nach  
thermomechanischer Verformung)



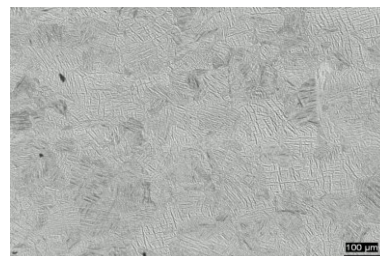
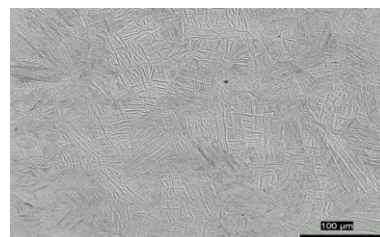
DGM



## 7. Lasergesintertes Ti-6Al-4V



**Schleifen:**  
Ultraprep Diamantschleifolie 20µm  
**Vorpolieren:**  
Apex blau Diamantschleifolie 8µm  
Hartes Seidentuch mit 3µm Diamantspay  
**Fertigpolieren:**  
Weiches Tuch (Synthetikfaser)  
mit Final  
**Zwischenätzen/Ätzen**  
3%-ige wässrige HF-Lösung

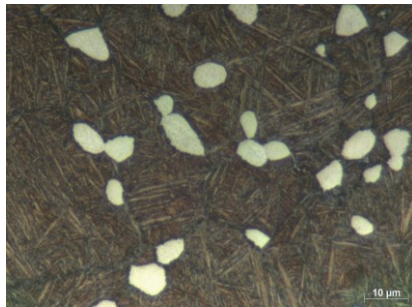


DGM

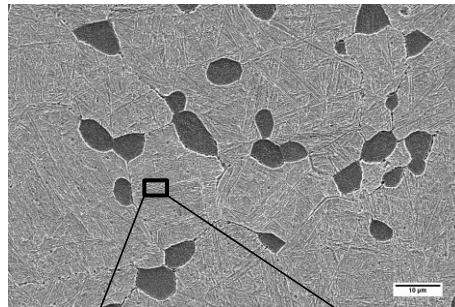




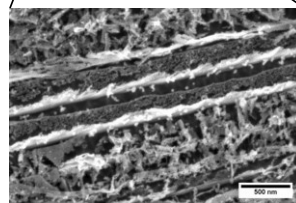
## 8. Rasterelektronenmikroskopie an TIMETAL 834



Lichtmikroskopische Abbildung



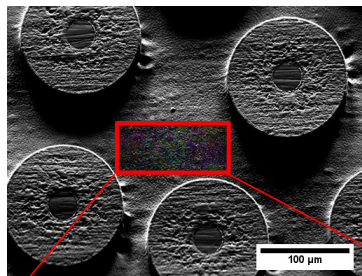
REM Abbildung



DGM



## 8. EBSD Untersuchung an Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si



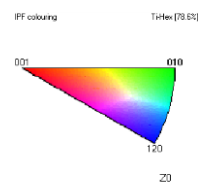
REM Abbildung



Lichtmikroskopische Abbildung (polarisiert)



IPF Mapping



DGM





## Literatur

- H. Oettel, H. Schumann (Hrsg.), Metallographie; 15. Auflage, Wiley-VCH, 2011
- Peters, M., Leyens, C. (Hrsg.), Titan und Titanlegierungen, Wiley-VCH, 2002
- Riedel, E., Anorganische Chemie, de Gruyter, 4. Auflage, 1999
- A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter, 1995
- Praxis der Naturwissenschaften - Chemie, Aulis, Hallbergmoos, 1993, 5, 1-33
- H. Sibum, G. Stein, Metall, 1992, 6, 548-553
- G. Petzow, Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen, 6. Auflage, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1994
- H. Binder, Lexikon der chemischen Elemente, 667-673, 1999
- <http://www.thyssenkrupp-vdm.com/>
- <http://www.metallograf.de/>
- <http://www.arbeitskreis-metallographie-aachen.de>



DGM



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



DGM

